



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 08 J 3/24
C 08 J 3/00
C 08 F 8/30
C 08 F 2/46



①⑨

CH PATENTSCHRIFT A5

①①

606 196

s

- ②① Gesuchsnummer: 13868/77
⑥① Zusatz zu:
⑥② Teilgesuch von: 7957/75
②② Anmeldungsdatum: 18. 6. 1975, 17¹/₄ h
③③ ③② ③① Priorität:

Patent erteilt: 31. 12. 1977

- ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31. 10. 1978

- ⑤④ Titel: **Verfahren zur Herstellung von unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzbaren polymeren Verbindungen und deren Verwendung zur Herstellung von vernetzten Produkten**

- ⑦③ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel

- ⑦④ Vertreter:

- ⑦② Erfinder: Dr. Niklaus Baumann, Marly, Dr. Hans Zweifel, MuttENZ, Dr. Marcus Baumann, Basel (Schweiz), und Dr. John Sidney Waterhouse, Cherry Hinton/Cambridge (Grossbritannien)

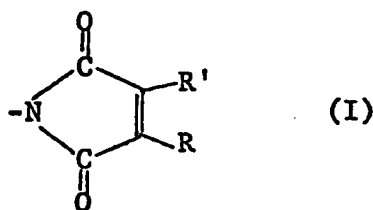
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von neuen, unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzbaren polymeren Verbindungen und deren Verwendung zur Herstellung von vernetzten Produkten.

Die elektromagnetische Strahlung bewirkt eine Vernetzung zu einem dreidimensionalen Netzwerk, dessen physikalische Eigenschaften sich wesentlich von denen der nicht bestrahlten Anteile unterscheiden. Aufgrund dieses Phänomens sind photomechanische Verfahren durchführbar und Bild- und Nichtbildstellen bei einem unkonventionellen photographischen Reproduktionsverfahren unterscheidbar. In den meisten lichtaktiven Polymeren sind die photoaktiven Gruppen als Lateralsubstituenten mit der Polymerkette verknüpft, wobei die bekanntesten Gruppen sich von Derivaten offenkettiger, α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen oder organischen Aziden ableiten. Die photochemische Quervernetzung erfolgt beim sog. Carbonyltypus durch 2 + 2-Cycloaddition zu einem makromolekularen Cyclobutan derivat. Beim Azidtypus findet die Vernetzung durch Insertion des photochemisch gebildeten Nitrens in C-H-Bindungen des benachbarten Makromoleküls statt.

Die beiden erwähnten Vernetzungsprinzipien zeigen aber Nachteile, die z. T. auf bekannten physikalischen, insbesondere photophysikalischen Eigenschaften beruhen. Polymere des Carbonyltyps, z. B. Polycinnamate oder Chalkone, sind verhältnismässig lichtunempfindlich. Dem angeregten Molekül stehen mindestens zwei chemische Desaktivierungswege offen, nämlich die cis-trans-Isomerisierung um die Doppelbindung und die Cyclobutanbildung. Somit führt nicht jeder chemische Desaktivierungsschritt zu der für die Vernetzung erforderlichen Cyclobutanstruktur. Bei den Aziden wirken sich vor allem ihre thermische Unbeständigkeit und die Bildung von molekularem Stickstoff während der Photolyse nachteilig aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, Polymere zugänglich zu machen, deren lichtempfindliche laterale Gruppen die genannten Nachteile nicht aufweisen, d. h. Polymere, die thermisch stabil sind, d. h. die bei der Vernetzung nicht spaltbar, jedoch gegenüber elektromagnetischen Wellen hochempfindlich sind. Durch zweckmässige Sensibilisierung wird es zudem möglich, den Empfindlichkeitsbereich der Polymeren in gewünschter Weise zu beeinflussen und damit für viele Anwendungen besonders vorteilhaft zu gestalten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen, insbesondere von Licht, vernetzbaren polymeren Verbindungen, deren Molekulargewicht mindestens 1000 beträgt und die im Molekül mindestens drei Maleinsäureimidgruppen der Formel I



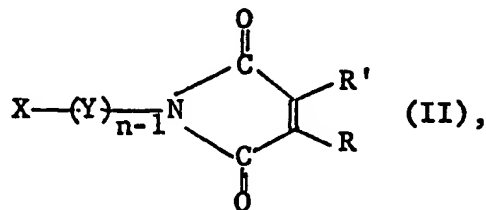
aufweisen, worin

R und R' unabhängig voneinander Alkylgruppen mit höchstens 4 C-Atomen oder

R und R' zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bedeuten, wobei die Maleinsäureimidgruppen unmittelbar oder über ein Brückenglied an das Polymerrückgrat gebunden sind, indem man

(a) ein Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Isocyanat- oder Thioisocyanatgruppen enthaltendes Polymeres mit einem

nukleophile reaktive Gruppen enthaltenden Maleinsäureimidderivat der Formel II



worin

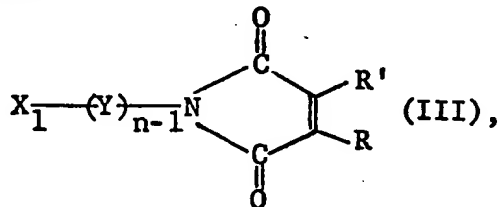
R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben,

Y ein Brückenglied,

n die Zahl 1 oder 2 und

X $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ -Alkyl oder $-\text{NH}$ -Aryl darstellen, oder

(b) ein Aminogruppen enthaltendes Polymeres mit einem elektrophilen Gruppen enthaltenden Maleinsäureimidderivat der Formel III

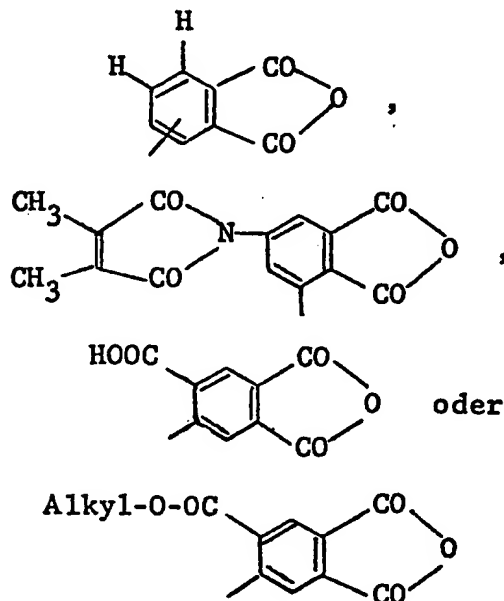


worin

R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben,

Y und n die unter Formel II angegebene Bedeutung haben,

X₁, bei n = 1, eine Gruppierung der Formeln

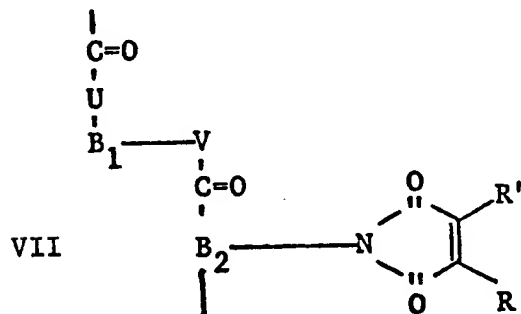
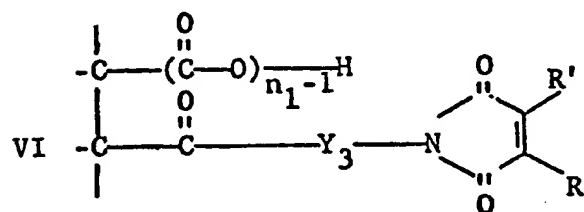
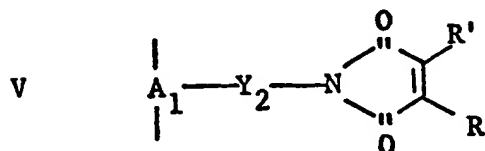
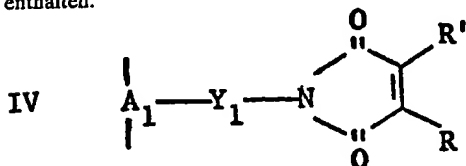


und bei n = 2, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CO-O-CO-CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$, $-\text{NCO}$ oder $-\text{NCS}$ darstellt, zur Reaktion bringt.

Das Polymerrückgrat kann z. B. aus einer ununterbrochenen Kohlenstoffkette, einer durch Heteroatome unterbrochenen Kohlenstoffkette, einer Siliciumatome enthaltenden Kette oder einer carbocyclischen Einheiten aufweisenden Kette bestehen. Insbesondere kann es bestehen aus einer ununterbro-

chenen Kohlenstoffkette, einer Polyesterkette, einer Polyester-Polyamidkette, einer Polyamidkette, einer Polyimidekette, einer Polyamid-imidekette, einer Polyesteramidimidekette, einer Polyätherkette, einer Polyaminkette (einschliesslich Polyimin), einem Gelatinegerüst (einschliesslich Derivate), einem Polysaccharidgerüst (einschliesslich Derivate) oder einem Organopolysiloxangerüst (einschliesslich Derivate).

So können die erfindungsgemäss herstellbaren Polymeren z. B. Strukturelemente der nachstehenden Formeln IV bis VII enthalten.



In den Formeln IV bis VII haben die einzelnen Symbole stets die gleiche Bedeutung, und zwar bedeuten sie folgendes:

A₁ einen sich wiederholenden Teil einer Kohlenstoffkette, die noch weitere Substituenten aufweisen kann,

B₁ und B₂ unabhängig voneinander einen aliphatischen Rest mit mindestens zwei C-Atomen, einen cycloaliphatischen, araliphatischen, carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclischen Rest,

R und R' unabhängig voneinander Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen oder zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring,

U und V unabhängig voneinander die Gruppe -N-Q,

Q Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y₁ ein mindestens ein Stickstoffatom enthaltendes Brückenglied oder eine offenkettige oder cyclische Alkylenbrücke,

Y₂ ein durch das C-Atom einer -CO-N-Gruppe oder ein

durch eine -O-CO-N-Gruppe an A₁ gebundenes Brücken-

glied oder das Stickstoffatom einer sekundären oder tertiären Aminogruppe,

Y₃ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit einem an die -CO-Gruppe gebundenen N-Atom oder eine -NH-Gruppe und n₁ 1 oder 2.

Die Polymeren können selbstverständlich zu einem kleineren oder grösseren Teil auch noch Strukturelemente aufweisen, die keine Reste der Formel I enthalten, wobei diese weiteren Strukturelemente im übrigen gleich oder ähnlich wie die die Maleinsäureimidgruppen enthaltenden Strukturelemente oder ganz als diese gebaut sein können.

Geeignete Polymere mit Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen sind z. B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus diesen Säuren und andere copolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Monomeren, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylacetat, Äthylen, Styrol, Hexen-1, Decen-1, Tetradece-1 oder Octadecen-1, wie die unter den Handelsnamen «GANTREZ 119-169» (General Aniline + Film Corp.), «EMA 11-61» (Monsanto), «SMA» (Sinclair Petrochem. Inc.) und «PA Resin» (Gulf Oil Chem. Co.) bekannten Produkte.

Als Beispiele von Polymeren mit freien Aminogruppen seien Poly-p-aminostyrol, Polyimine und Aminoharze genannt.

Die im erfindungsgemässen Verfahren einsetzbaren Homo- und Copolymere können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden.

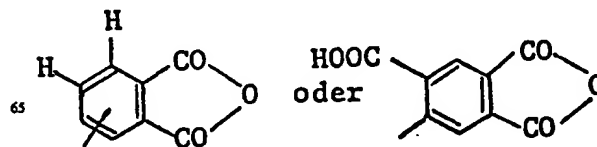
Die erfindungsgemässe Umsetzung kann ebenfalls auf an sich bekannte Weise vorgenommen werden und wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Geeignet für die erfindungsgemässe Umsetzung sind Lösungsmittel, in denen die Ausgangsmaterialien löslich oder mindestens quellbar sind und wobei während der Umsetzung keine Fällungen auftreten. Dadurch werden hohe Ausbeuten erzielt. Beispiele solcher Lösungsmittel sind N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Cyclohexanon, Äthylmethylketon, Isopropylmethylketon, γ-Butyrolacton, Pyridin, Tetrahydrofuran, Dioxan, Tetramethylharnstoff, Hexametapol, Sulfolan. Die modifizierten Polymere lassen sich durch Zugabe einer kleinen Menge eines wenig polaren Lösungsmittels ausfällen. Beispiele wenig polarer Lösungsmittel sind Diäthyläther, Isopropanol, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol. Diese allgemein günstige Methode führt einerseits zu leichtlöslichen Polymerisaten, und andererseits erlaubt sie eine saubere Abtrennung der Polymeren von niedrigmolekularem Anteil des Reaktionsgemisches.

Bevorzugt verwendet man polymere Verbindungen, deren Rückgrat aus einer ununterbrochenen Kohlenstoffkette besteht.

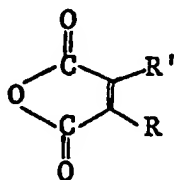
Als Verbindungen der Formel II sind solche bevorzugt, worin n = 1 und X -NH₂ darstellt oder worin n = 2, Y einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest und X -NH₂, -NH-Alkyl oder -NH-Aryl bedeuten.

Als Verbindungen der Formel III verwendet man bevorzugt solche, worin n die Zahl 2, Y eine Alkylengruppe mit bis zu 4 C-Atomen und X₁ -COOH, -COCl oder -CO-O-COCF₃ bedeuten oder Verbindungen der Formel III, worin n die Zahl 1 und X₁ eine Gruppierung der Formeln



bedeuten.

Die als Ausgangsstoffe dienenden Verbindungen der Formel II und III sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Umsetzung von Maleinsäureanhydriden der Formel



worin R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit primären Aminen, die zusätzlich zur primären Aminogruppe noch mindestens eine definitionsgemässe nukleophile oder elektrophile Gruppe enthalten oder mindestens einen Substituenten aufweisen, der die Umwandlung in eine entsprechende reaktive Verbindung ermöglicht. Mit Vorteil werden die Anhydride der obigen Formel in Eisessig oder in einer Schmelze (ohne weitere Zusätze) mit den primären Aminen umgesetzt. Für verschiedene Typen von Ausgangsstoffen, die noch nicht bekannt sind, werden weiter unten Herstellungsvorschriften gegeben.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Polymeren eignen sich für verschiedene Verwendungen, insbesondere aber zur Vernetzung unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen.

Die Vernetzung führt zu unlöslichen Produkten und ermöglicht es, durch bildmässige Belichtung und nachfolgende Entwicklung, d. h. Herauslösen des unbelichteten und daher nicht vernetzten Polymeranteils, Reliefbilder zu erzeugen.

Wichtig ist es bei dieser Anwendung, dass sich die Lichtempfindlichkeit der Polymeren durch Sensibilisierung ganz erheblich erhöhen lässt. Polymere mit den Maleinimidresten der Formel (I) zeigen zwischen 300 und 350 nm einen sehr kleinen ϵ -Wert von 30 bis 100 l (Mcm)⁻¹. Bei der Bestrahlung dünner Polymerschichten ergeben sich deshalb in diesem Wellenbereich wegen der geringen Lichtabsorption unverhältnismässig lange Belichtungszeiten.

Sofern aber Licht mit Wellenlängen von weniger als 300 nm zur Verfügung steht, sind die Voraussetzungen zu rascher Vernetzung zufolge grosser optischer Dichte in diesem Wellenbereich vorhanden. Vielfach muss jedoch mit einer Kopiervorlage gearbeitet werden, die auf einem durchsichtigen Träger, z. B. aus Triacetat oder Polyester, ein Silberbild enthält. Da diese Trägermaterialien unter dem Einfluss von Strahlen unter 300 nm rasch lichtundurchlässig werden, ist eine Belichtung dieser Art nicht zweckmässig. Der sogenannte Empfindlichkeitsbereich der erfindungsgemäss hergestellten Polymeren lässt sich durch die Anwendung photophysikalischer Triplettensensibilisatoren entscheidend erweitern. Die Vernetzung wird dann durch Triplettenergieübertrag von angeregten Sensibilisatoren auf den nicht angeregten Maleinsäureimidrest der Formel (I) bewirkt; vergleiche dazu N. J. Turro, «Mol. Photochemistry», W. A. Benjamin Inc. [1965], Seite 107. Die beiden Bedingungen für eine wirksame Sensibilisierung sind die folgenden:

1. Der Triplettensensibilisator muss ein Absorptionsmaximum aufweisen, das eine praktisch ausreichende Lichtabsorption im Bereich von mehr als 300 nm erlaubt.
 2. Der Triplettenergieübertrag muss exotherm sein.
- Es wurde gefunden, dass die den Maleinsäureimidrest der Formel (I) enthaltenden Polymeren einen T₁-Zustand auf-

weisen, der zwischen 50 und 53 Kilogrammkalorien je Mol liegt, deshalb sind von vornherein alle Triplettensensibilisatoren zur Sensibilisierung geeignet, die im erwähnten Bereich einen exothermen Energieübertrag erlauben, d. h. deren T₁-Zustand mindestens 50 Kcal/Mol beträgt. Es kommen beispielsweise folgende Sensibilisatoren in Betracht (die Zahlen geben die betreffenden Triplettenergien in Kcal/Mol wieder):

	Benzol	85	Diphenyl	65
10	Phenol	82	Thioxanthon	
	Benzoessäure	78	(auch halogen-	
	Benzonitril	77	substituiert)	65
	Anilin	77	Phenylglyoxal	63
	Xanthon	74	Anthrachinon	62
15	Acetophenon	74	Chinolin	62
	Diisopropylketon	74	Phenanthren	62
	Diphenylsulfid	74	Flavon	62
	Diphenylamin	72	Michlers Keton	61
	Benzaldehyd	72	Naphthalin	61
20	Diphenylselen	72	4-Acetyldiphenyl	61
	Carbazol	70	Nitrobenzol	60
	Triphenylamin	70	2-Acetonaphthen	59
	Hexachlorbenzol	70	Acridingelb	58
	4,4-Diphenyl-		1-Naphthyl-	
25	cyclohexadienon	69	phenylketon	57
	1,2-Dibenzoyl-		Chrysen	57
	benzol	69	1-Acetonaphthol	56
	Thiophen	69	1-Naphthaldehyd	56
	Benzophenon	69	Diacetyl	55
30	1,4-Diacetyl-		Coronen	55
	benzol	68	Benzil	54
	Fluoren	68	Fluorenon	53
	Triphenylen	67	Fluorescein	
	4-Cyanobenzol-		(Säure)	51
35	phenon	66	p-Nitrostilben	50

Weiter sind zu erwähnen

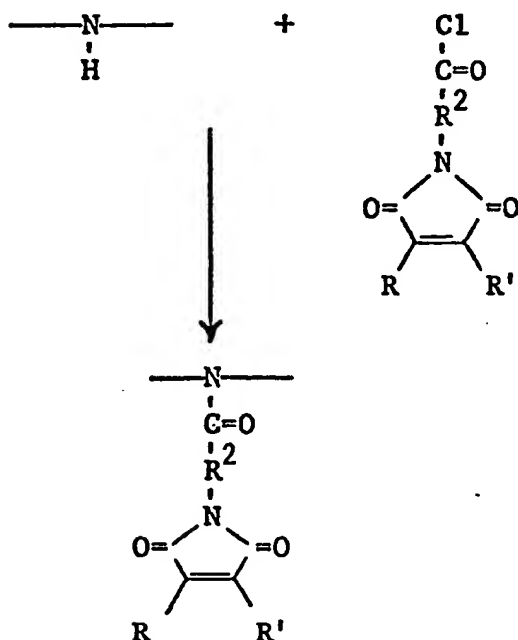
	Anthron	72	5-Nitro-	
	Benzanthron	72	acenaphthen	56,6
40	2-Nitrofluoren	59	4-Nitroanilin	55
	Chionoxalin und		Naphthothiazolin	54
	Substitutions-		1-Acetylamino-	
	produkte	55 bis 59	4-nitronaphthalin	52,5
45	4-Nitrodiphenyl	58		

Durch die Einführung von Elementen mit hohem Atomgewicht, z. B. Jod oder Brom, kann die Triplettausbeute und damit die Empfindlichkeit erhöht werden.

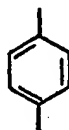
Die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäss herstellbaren Polymeren liegen z. B. bei dem Gebiet der Photofabrikation, der Druckplattenherstellung und der Nichtsilberphotographie. Bei der Nichtsilberphotographie kann nach dem Belichten und Entwickeln das kaum bis schlecht sichtbare Polymerbild durch Anfärben mit löslichen Farbstoffen oder, wenn das Polymer saure Gruppen wie Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, durch Anfärben mit kationischen Farbstoffen gut sichtbar gemacht werden. Auch im vorliegenden Fall lassen sich die lichtaktiven Schichten durch die üblichen Techniken wie Sprüh-, Schleuder-, Kaskadenguss- und Vorhanggussbeschichtung auf geeignete Trägermaterialien aufbringen.

Eine der erfindungsgemässen Umsetzungen wird anhand des folgenden Reaktionsschemas erläutert:

Umsetzung eines -NH-Gruppen enthaltenden Polyamins
mit einem Maleinimidylcarbonsäurechlorid



R^2 : Brückenglied, z.B.



Polyäthylenimin enthält z. B. endständige $H_2N-CH_2-CH_2-$ -Gruppen und in der Kette $-HN-CH_2-CH_2-$ und $-CH_2-CH_2-N-N-CH_2-CH_2-$ -Gruppen; das Verhältnis primäre zu sekundären zu tertiären Stickstoffatomen kann im Ausgangs-Polyäthylenimin z. B. 1:2:1 betragen.

Es folgen nun zunächst einige Herstellungsvorschriften für die gemäss den Beispielen zu verwendenden Maleinsäureimid-abkömmlinge, soweit diese Verbindungen neu sind.

1. N-(4-Aminobenzol)-dimethylmaleinimid

25,2 g Dimethylmaleinsäureanhydrid und 21,6 g p-Phenylendiamin werden in einem Ölbad 30 Minuten auf 150 bis 160° C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 50° C werden 50 ml Methanol zugegeben, und die gebildeten hellgelben Kristalle werden abfiltriert.

Ausbeute: 20 g (50% d. Th.); Smp. 139 bis 140° C.

Analyse für $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (Molgewicht 216,2):

berechnet: C 66,7 H 5,6 N 13,0 O 14,8%

gefunden: C 66,8 H 5,7 N 12,9 O 15,1%

2. N-(4-Aminocyclohexyl)-dimethylmaleinimid

Nach Vorschrift 1, unter Verwendung von p-Cyclohexyldiamin anstelle von p-Phenylendiamin.

3. N-(1-Aminohexamethylen)-dimethylmaleinimid

12,6 g Dimethylmaleinsäureanhydrid und 14 g 1,6-Diaminohexan werden in 160 ml Eisessig während 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand (ca. 30 g) wird an 500 g Kieselgel chromatographiert. Es wird mit einem Gemisch von Methylchlorid/Methanol (Volumenverhältnis 9:1) eluiert. Nach dem Eindampfen erhält man 10 g Imid (Aus-

beute 44% d. Th.). Zur Charakterisierung wurde von einer Probe das entsprechende Oxalat in Aceton kristallisiert; Smp. 115 bis 118° C.

Mikroanalyse für $C_{14}H_{22}N_2O_6$ (Oxalat, Molgewicht 214,3):

berechnet: C 53,9 H 7,0 N 8,9 O 30,6%

gefunden: C 52,6 H 7,1 N 8,8 O 31,8%

4. N-(1-Methylaminoäthylen)-dimethylmaleinimid

55 g N-Methyläthylendiamin werden in 500 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit einem Wasserabscheider am Rückfluss gekocht. Dazu wird während 5 Stunden eine Lösung von 92,5 g Dimethylmaleinsäureanhydrid, gelöst in 1000 ml Benzol, zugetropft. Das entstehende Wasser wird laufend abgetrennt. Nach einer weiteren Stunde Kochen am Rückfluss ist die Reaktion beendet. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wird im Vakuum destilliert; Kp. 75 bis 82° C/0,1 Torr. Ausbeute 71,6 (54% d. Th.). Das Produkt fällt in Form eines farblosen Öls an. Smp. des entsprechenden HCl-Salzes, aus Methanol/Diäthyläther kristallisiert: 204 bis 206° C.

Mikroanalyse für $C_9H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ (Molgewicht 218,7):

berechnet: C 49,4 H 6,9 N 12,8 O 14,6 Cl 16,2%

gefunden: C 49,4 H 7,0 N 13,0 O 14,7 Cl 16,3%

5. N-(Aminoacetyl)-dimethylmaleinimid

126 g Dimethylmaleinsäureanhydrid und 154 g Aminoacetonitrilsulfat in 1000 ml Pyridin werden 1,5 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Pyridin im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wird im Vakuum destilliert; man erhält 120 g N-(Acetonitril)-dimethylmaleinimid (74% d. Th.); Kp. 82 bis 88° C/0,01 Torr.

Schmelzpunkt des aus Isopropyläther kristallisierten Produkts: 52 bis 54° C. 80 g N-(Acetonitril)-dimethylmaleinimid werden innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zu 150 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Die Temperatur steigt auf 75° C. Nach weiteren 5 Minuten wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen, die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 57 g (64% d. Th.); Smp. 196 bis 198° C.

Analyse für $C_8H_{10}N_2O_3$ (Molgewicht 182,2):

berechnet: C 52,7 H 5,5 N 15,4 O 26,4%

gefunden: C 52,5 H 5,7 N 15,2 O 26,7%

6. N-(1-Aminoäthylen)-dimethylmaleinimid

Unter Eiskühlung werden 50,4 g Dimethylmaleinsäureanhydrid, 300 ml Äthanol, 25,2 g Äthylendiamin und 80 g p-Toluolsulfonsäure-monohydrat gemischt und anschliessend 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Ausbeute 110 g; Smp. 185 bis 186° C.

Analyse für $C_{15}H_{20}N_2O_4S$ (Toluolsulfonat, Molgewicht 340,4):

Molgewicht 340,4):

berechnet: C 52,9 H 5,9 N 8,2%

gefunden: C 53,1 H 5,9 N 8,3%

Die freie Base kann dadurch erhalten werden, dass man 110 g des Toluolsulfonats in 150 ml Wasser löst und die Lösung unter Eiskühlung mit gesättigter K_2CO_3 -Lösung Phenolphthalein alkalisch stellt. Die ausgefallene Base wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Ausbeute 45 g (farbloses Öl).

7. N-Caprönsäurechlorid-dimethylmaleinimid

145 g Dimethylmaleinsäureanhydrid (1,15 Mol) und 150 g ϵ -Aminocaprönsäure (1,15 Mol) werden in 700 ml wasserfreier Essigsäure gelöst und während 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wird die Essigsäure an einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml Diäthyläther gelöst, einmal unter Eiskühlung mit 100 ml 1N-NaOH und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trock-

nen über Natriumsulfat und Verdampfen des Diäthyläthers wird der Rückstand aus 150 ml Isopropyläther auskristallisiert. Man erhält 209 g (76% d. Th.) N-Caprone-säure-dimethylmaleinimid; Smp. 43 bis 45°C. Das N-Caprone-säure-dimethylmaleinimid wird durch Behandeln mit Thionylchlorid in das N-Caprone-säurechlorid-dimethylmaleinimid übergeführt.

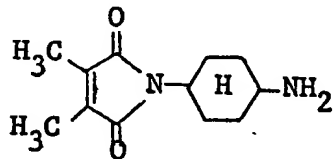
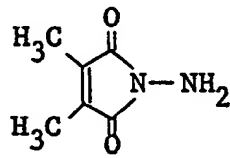
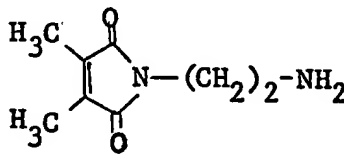
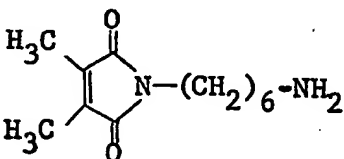
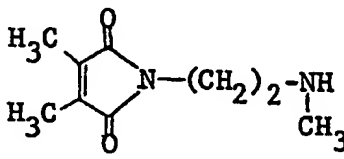
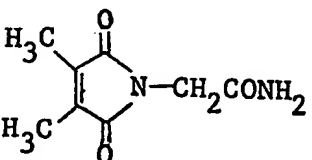
Beispiele 1 bis 7

Ein Gemisch von 6,9 g (0,032 Mol) N-(4-Aminobenzol)-dimethylmaleinimid und 10 g eines Maleinsäureanhydrid/Me-

thylvinyläther-Copolymeren («GANTREZ 119 AN» der Fa. General Aniline + Film Corp.) in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran werden während ca. 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das entstandene Polymer in Hexan ausgefällt. Man erhält 14 g eines leicht gelblichen, pulverartigen Polymeren.

In der folgenden Tabelle sind weitere modifizierte Polymere aufgeführt, die auf die im obigen Beispiel beschriebene Weise erhalten wurden.

Tabelle

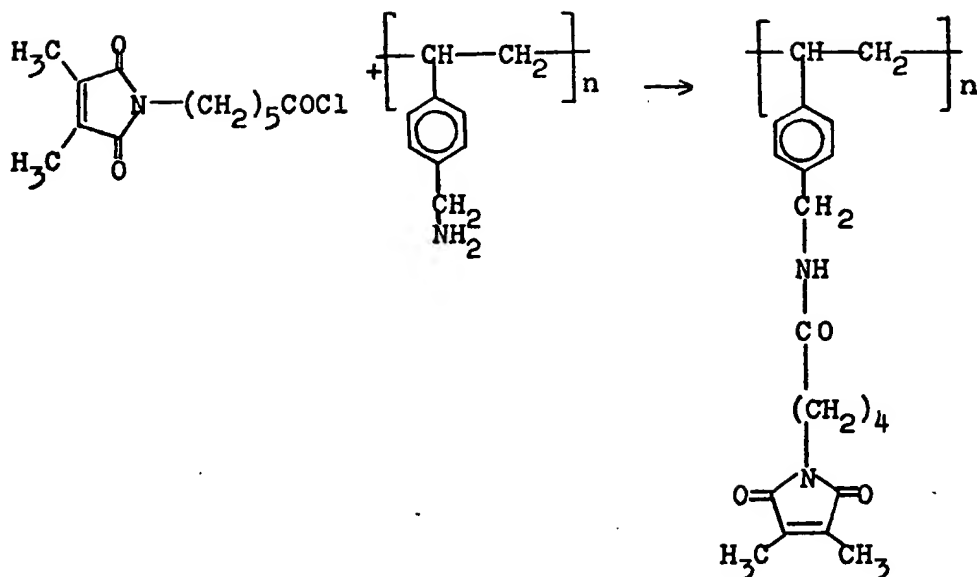
Beispiel Nr.	Polymeres Ausgangsmaterial	Maleinsäureimidverbindung
2***	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OC}}{\text{CH}} - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right]$ spez. Viskosität 0,1–0,5	
3***	do.	
4	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OC}}{\text{CH}} - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right]^*)$	 (0,32 Mol pro 100 g Polymer)
5	do.	 (0,32 Mol pro 100 g Polymer)
6	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OC}}{\text{CH}} - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right]**)$	 (0,39 Mol pro 100 g Polymer)
7	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OC}}{\text{CH}} - \underset{\text{CO}}{\text{CH}} \right]**)$	 (0,39 Mol pro 100 g Polymer)

* «GANTREZ 119 AN», Handelsprodukt der Fa. General Aniline + Film Corp.

** «EMA», Handelsprodukt der Fa. Monsanto

*** Viskosität η des modifizierten Polymeren in Centipoise (2%ige Lösung in Cyclohexanon, gemessen bei 20°C im Ostwald-Viscosimeter) = 14 für Beispiel 2 und 16 für Beispiel 3.

Beispiel 8



Ein Gemisch von 12,2 g (0,05 Mol) 6-Dimethylmaleinimidyldcapronsäurechlorid, 7 g Poly-p-methylamino-styrol und 2,5 g Triäthylamin werden in 150 ml trockenem N,N-Dimethylformamid gelöst. Dieses Gemisch wird allmählich auf ca. 80° C erwärmt und während 6 Stunden bei dieser Temperatur unter ständigem Umrühren gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man vom entstandenen Triäthylammoniumchlorid ab und fällt das Polymere in Diäthyläther aus. Man erhält 14 g eines weissen Pulvers.

Beispiel 9

In eine Lösung von 3,0 g eines Polyäthylenimins, dessen Durchschnittsmolekulargewicht 1650 bis 1950 beträgt und dessen Verzweigungsgrad durch ein Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Stickstoffatomen angenähert 1:2:1 bestimmt ist, in 30 ml Cyclohexanon werden bei Raumtemperatur unter Rühren 2,8 g p-(Dimethylmaleinimido)-benzoylchlorid zugegeben.

Die Mischung wird während einer Stunde bei 120° C gerührt und dann nach dem Erkalten abfiltriert. Zu 3 g dieser Lösung wird 0,1 g Benzophenon zugegeben.

Die Lösung kann wie folgt zur Herstellung einer gedruckten Schaltung verwendet werden: Man beschichtet damit ein mit Kupfer kaschiertes Laminat und lässt das Lösungsmittel verdunsten, so dass ein Film von etwa 10 m Dicke zurückbleibt. Man belichtet unter einem Negativ während 10 Minuten im Abstand von 230 mm mit einer 500 W Quecksilberdampfampe mittleren Druckes. Hierauf entwickelt man das Bild, indem man durch Waschen mit Cyclohexanon den nichtpolymerisierten Anteil an den nicht belichteten Stellen auswäscht.

Die Stellen mit freigelegtem Kupfer werden dann mit einer Lösung, die in 100 Raumteilen 60 Teile Ferrichlorid und 10 Raumteile konzentrierte Salzsäure enthält, geätzt, wobei ein gutes Reliefbild entsteht.

Beispiel 10

Das vorliegende Beispiel bezieht sich auf die Herstellung gedruckter Schaltungen aus aufkaschierten Kupferplatten. Man arbeitet nach der bekannten Herstellungstechnik wie sie von Bogenschütz in «Fotolacktechnik» Eugen G. Lenze-Verlag, DT 7968 Saulgau [1975] beschrieben ist, unter folgenden Bedingungen:

- | | |
|---------------|--|
| Belichtung | - 400-Watt-Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 40 cm vom Vakuumtisch |
| Vorlage | - Silberbild eines Schaltkreises auf transparentem Polyesterfilm |
| Lösungsmittel | - (Für Polymeres bzw. zum Entwickeln der belichteten Platte) Cyclohexanon (CHE) |
| Konzentration | - 5 bis 10% Polymer und 0,5% Thioxanthon in der Beschichtungslösung |
| Beschichtung | - Aufschleudern bei 3000 Umdrehungen je Minute, dann 5 Minuten bei 40 bis 50° C trocknen |
| Entwicklung | - in den genannten Lösungsmitteln, dann 5 Minuten bei 80 bis 100° C trocknen |
| Ätzen | - in 60%iger Ferrichloridlösung. |

Eine mit dem Polymeren gemäss Beispiel 3 beschichtete Kupferkaschierung wird während 20 Sekunden belichtet und dann mit dem Entwickler (Cyclohexanon) behandelt.

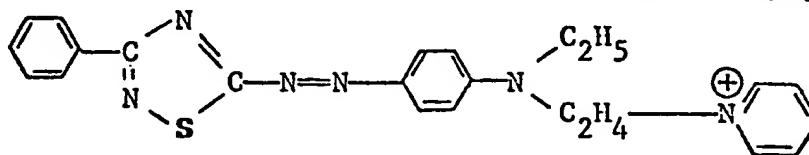
- 45 Mit der angegebenen Belichtungszeit wird eine einwandfreie Ätzung ermöglicht. Das in der angegebenen Weise vernetzte Polymere zeigt eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel. Lagerung während 24 Stunden in Dimethylformamid oder Cyclohexanon führt zu keiner Beeinträchtigung beim Ätzen. Ebenso ist das vernetzte Polymere auf der Kupferoberfläche 12 bis 24 Stunden lang gegen die Ätzlösung widerstandsfähig.

Beispiel 11

- 55 Dieses Beispiel betrifft Abbildungen, die durch Photovernetzung der erfindungsgemässen Polymeren erzeugt und durch Anfärbung besser sichtbar gemacht werden. Belichtet wird mit einer 400 W Quecksilberdampf-Hochdrucklampe im Abstand von 40 cm zum Vakuumtisch. Als Vorlage dient ein Zwölfstufenkeil mit einem Sechziger- und Hundertzwanzigerraster und ein Zehnstufenkeil mit Dichteunterschieden von 0,21.

- | | |
|---------------|--|
| Lösungsmittel | - Für die Polymeren und auch zum Entwickeln der belichteten Platte: Cyclohexanon oder 5%ige wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung |
| Beschichten | - Durch Aufschleudern bei 2000 bis 3000 Umdrehungen je Minute |
| Entwicklung | - Während 30 Sekunden in Natriumhydrogencarbonatlösung. |

Anschliessend lässt sich das bildmässig vernetzte Polymere leicht mit einem kationischen, z. B. demjenigen der Formel



aus wässriger Lösung anfärben, wodurch das Bild gut sichtbar wird.

Sensibilisierung – Die Triplettenergie des Sensibilisators muss höher als 50 kcal/Mol liegen. Die Konzentration des Sensibilisators beträgt 1%.

Die Ergebnisse mit den Polymeren gemäss Beispiel 2 und 3 und Sensibilisatoren können wie folgt zusammengefasst werden:

Polymer gemäss Beispiel 2

10% gelöst in Cyclohexanon, Sensibilisator-Thioxanton, während 2 Sekunden belichtet: Die Abbildung der Rasterpunkte ist vollständig; im kontinuierlichen Stufenkeil sind 5 Stufen abgebildet.

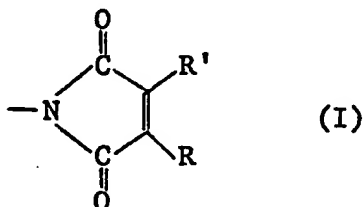
Polymer gemäss Beispiel 3

10% gelöst in Cyclohexanon, Sensibilisator-Thioxanton, während 10 Sekunden belichtet: Die Abbildung der Rasterpunkte ist vollständig; im kontinuierlichen Stufenkeil sind 10 Stufen abgebildet.

Wenn die vorsensibilisierte Platte mit organischen Lösungsmitteln entwickelt oder nach der basischen Entwicklung ein saures Bad benutzt wird, lässt sich die Aluminiumplatte als Flachdruckplatte verwenden.

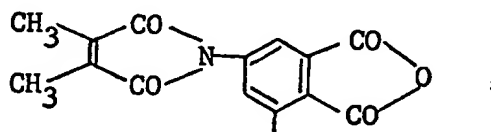
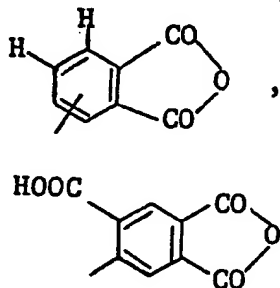
PATENTANSPRUCH I

Verfahren zur Herstellung von unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzbaren polymeren Verbindungen, deren Molekulargewicht mindestens 1000 beträgt und die im Molekül mindestens drei Maleinsäureimidgruppen der Formel I

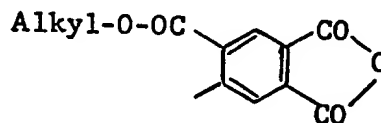


aufweisen, worin

R und R' unabhängig voneinander Alkylgruppen mit höchstens 4 C-Atomen oder



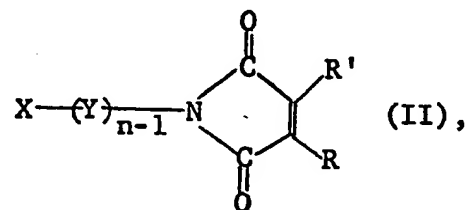
oder



und bei n = 2, -COOH, -COCl, -CO-O-CO-CF₃, -SO₂Cl, -NCO oder -NCS darstellt, zur Reaktion bringt.

R und R' zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bedeuten, wobei die Maleinsäureimidgruppen unmittelbar oder über ein Brückenglied an das Polymerrückgrat gebunden sind, indem man

(a) ein Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Isocyanat- oder Thioisocyanatgruppen enthaltendes Polymeres mit einem nukleophilen reaktiven Gruppen enthaltendes Maleinsäureimid-derivat der Formel II



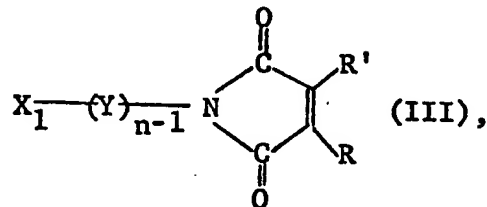
worin R und R' die unter der Formel I angegebene Bedeutung haben,

Y ein Brückenglied,

n die Zahl 1 oder 2 und

X -NH₂, -NH-Alkyl oder -NH-Aryl darstellen, oder

(b) ein Aminogruppen enthaltendes Polymeres mit einem elektrophilen Gruppen enthaltenden Maleinsäureimid-derivat der Formel III



worin

R und R' die unter Formel I angegebene Bedeutung haben,

Y und n die unter Formel II angegebene Bedeutung haben,

X₁, bei n = 1, eine Gruppierung der Formeln

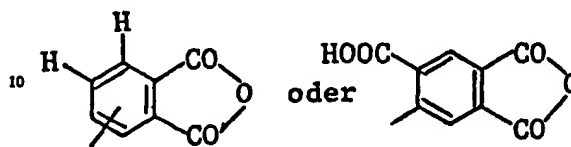
UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymeres verwendet, dessen Rückgrat aus einer Polyesterkette, einer Polyester-Polyamidkette, einer Polyamidkette, einer Polyimidkette, einer Polyamid-imidkette, einer Polyester-amid-imidkette, einer Polyätherkette, einer Polyaminkette (einschliesslich Polyimin), einem Gelatinegerüst (einschliesslich Derivate), einem Polysaccharidgerüst (einschliesslich Derivate) oder einem Organopolysiloxangerüst (einschliesslich Derivate) besteht.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polymeres verwendet, dessen Rückgrat aus einer ununterbrochenen Kohlenstoffkette besteht.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin $n = 1$ und $X = -NH_2$ darstellt oder worin $n = 2$, Y einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest und $X = -NH_2$, $-NH-Alkyl$ oder $-NH-Aryl$ bedeuten.

4. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III verwendet, worin n die Zahl 2, Y eine Alkylengruppe mit bis zu 4 C-Atomen und $X_1 = -COOH$, $-COCl$ oder $-CO-O-COCF_3$ bedeuten, oder worin n die Zahl 1 und X_1 eine Gruppierung der Formeln



darstellt.

PATENTANSPRUCH II

Verwendung der gemäss dem Verfahren nach Patentanspruch I erhaltenen polymeren Verbindungen zur Herstellung von vernetzten Produkten.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

1/1 WPIL - (C) Derwent
 AN - 1977-04219Y [03] DERWENT CH 606196
 TI - Polymers crosslinkable by electromagnetic radiation - prepd from maleic-imide gp. contg. cpds.
 DC - A28 A89 G06 P83
 PA - (CIBA) CIBA GEIGY AG
 NP - 15
 NC - 7
 PN - DE2626769 A 19770113 DW1977-03 *
 - JP52000988 A 19770106 DW1977-07
 - FR2316257 A 19770304 DW1977-15
 - US4079041 A 19780314 DW1978-15
 - CH-601364 A 19780714 DW1978-33
 - CH-601384 A 19780714 DW1978-33
 X - CH-606196 A 19781031 DW1978-48
 - GB1544299 A 19790419 DW1979-16
 - US4158730 A 19790619 DW1979-27
 - US4158731 A 19790619 DW1979-27
 - US4163097 A 19790731 DW1979-33
 - CA1098245 A 19810324 DW1981-17
 - JP85037123 B 19850824 DW1985-38
 - DE2661043 A 19851212 DW1985-51
 - DE2661043 C 19890831 DW1989-35
 PR - 1975CH-0015391 19751127; 1975CH-0007957 19750618
 IC - C08B-011/14 C08B-015/00 C08F-008/30 C08F-020/36 C08F-022/40
 C08F-026/00 C08F-126/06 C08G-083/00 C08G-085/00 C08H-001/00
 C08J-003/24 C09H-007/00 G03C-001/70 G03F-007/02
 AB - DE2626769 A
 Polymers, crosslinkable by electromagnetic radiation, of mean molecular wt. (m. wt.) = is not <1000, contg. per mol. > 2 maleic-imide gps. of formula (I): R/R1 =alkyl(is not >4C) or together a 5-6 membered cyclic ring. Pref. formula has R=R1= Me.
 - The polymers may be polyester (pe), pe-amide, polyamide(pa), polyimide(pi), pa-pi, pe-pa-pi, polyether, polyamine polyimine, polyurethane, novolaks, polysaccharide, gelatine, organopolysiloxane and polymers from -C=C- contg. monomers.
 - The cpds. described have a high sensitivity towards electromagnetic radiation, and which can be increased by the use of sensitisers. They are used for prdn. of printing plates, in non-silver photography and for photo fabrication.
 - 100g. Methylvinylether/maleic acid anhydride copolymer polymerised with 121g N-(3-hydroxypropyl)-dimethyl maleicimide in 400 ml. tetrahydrofuran plus 1 ml. conc. H2SO4. Purified polymer has a high sensitivity to electromagnetic radiation and is suitable for photo fabrication work.
 MC - CPI: A04-D08 A10-E01 A11-C02B A12-L02B A12-L02D A12-W07A G05-A
 G06-D05 G06-F03C
 UP - 1977-03
 JE - 1977-07; 1977-15; 1978-15; 1978-33; 1978-48; 1979-16; 1979-27; 1979-33; 1981-17; 1985-38; 1985-51; 1989-35